PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 52. 29. September 1900. 1. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:
A. C. Longden, Über den elektrischen Widerstand dünner, durch Kathodenentladungen niedergeschlagener Schichten. S. 605.
Ph. A. Guye und L. Friderich, Rechnerische Studien über die Flüssigkeitsgleichung. S. 606.
Referate über die Berichte des Internationalen Physikerkongresses zu Paris:
J. D. van der Waals, Statik der Flüssigkeitsmischungen. S. 608.
W. Wien, Die theoretischen Gesetze der Strahlung. S. 610.
Vorträge und Diskussionen von der 72. Naturforscherversammlung zu Aachen:
1. L. Grunmach, Experimentelle Bestimmung von Kapillaritätskonstanten kondensierter Gase. S. 613.
Referate:
Die Funkentelegraphenstation Borkum. S. 616.
Besprechungen:
Bütschlis Wabentheorie. (Schluss.) S. 617.
Personalien. S. 620.
Berichtigungen. S. 620.
Briefkasten. S. 620.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den elektrischen Widerstand dünner, durch Kathoden-Entladungen niedergeschlagener Schichten.

Von A. C. Longden.[1])

Bisher war ein Normal-Megohm ein viel zu kostspieliger Gegenstand, als dass es in jedem elektrischen Laboratorium zu finden wäre. Aus diesem Grunde sind allgemein eine grosse Anzahl indirekter Methoden zur Ausführung elektrischer Messungen an die Stelle derjenigen einfachen getreten, die grosse Normalwiderstände erfordern.

Dass trotzdem eine Neigung für einfache Methoden vorhanden ist, erhellt aus den seither angestellten Versuchen, hohe Widerstände von grosser Genauigkeit und unveränderlichem Werte mit geringen Kosten herzustellen.

Kohle, als Material von hohem Widerstande, entspricht für einige Zwecke den Anforderungen bis zu einem gewissen Grade, wenn wir nämlich unsere Widerstände bei jedem Gebrauche von Neuem aichen können und dem sehr grossen Temperaturkoeffizienten des Materials Rechnung tragen. Immerhin bringen die Kontakte in den meisten Formen der Kohlenwiderstände eine Unsicherheit in die Beobachtung, welche bei Weitem zu gross ist, als dass sie bei einer einigermassen sorgfältigen und exakten Arbeit zulässig wäre.

Verwendet man an Stelle der reinen Metalle ihre Legierungen zu Drahtwiderständen, so gewinnt man hohen spezifischen Widerstand und im allgemeinen niedrigen Temperaturkoeffizienten. Ihrer Beständigkeit wegen wären aber die reinen Metalle vorzuziehen, vorausgesetzt, dass dieselben Vorteile, wie bei den Legierungen, zu erreichen wären. Reine Metalle leiden nicht, wie viele Legierungen, unter dem Einfluss von Zersetzung, auch werden einige von ihnen nicht durch die Berührung mit ihrer Umgebung angegriffen. Wenn wir mithin einen relativ billigen hohen Widerstand in der Form eines reinen Metalles verwenden könnten, ohne dass wir irgend einen der Vorteile einer Legierung opferten, so würde ein solcher Widerstand ausgedehnte Verwendung finden müssen.

Miss Isabelle Stone[1]) untersuchte im Hinblick darauf den elektrischen Widerstand jener aus wässerigen Lösungen auf Glas niedergeschlagenen Silberhäutchen. Ich selbst habe nach einer ähnlichen Methode wie Miss Stone eine grosse Anzahl von Metallen untersucht, indem ich die durch Kathodenentladungen (nach dem von Prof. A. W. Wright[2]) beschriebenen Verfahren) erzeugten Niederschläge verwendete. Diese über zwei und ein halbes Jahr ausgedehnte Untersuchung ergab eine Anzahl interessanter Resultate:

Der Charakter einer durch Kathodenentladung niedergeschlagenen Schicht hängt sehr von der Schnelligkeit des Niederschlagens ab. Diese ihrerseits richtet sich nach dem Vakuum, dem Abstand der Schichte von der Kathode, der elektromotorischen Kraft, die benutzt wird, der Stromstärke und der Frequenz des Unterbrechers. Diese verschiedenen Faktoren sind so unmittelbar mit einander verwandt, dass es unmöglich ist, einen ohne den anderen zu besprechen. Im allgemeinen mag aber gesagt werden, dass eine Glasplatte von 4—5 cm Breite und 5—6 cm Länge sehr gut platiniert werden kann, wenn man sie in einen Abstande von 12—15 cm von einer Kathodenplatte mit ähnlichen Grössenverhältnissen aufstellt, das Vakuum auf 0,0001 bis 0,00001 einer Atmo-

1) Ausführlich im Americ. Journ. of Science (4), **9**, 407, 1900.

1) Physic. Review **6**, 1—16.
2) Americ. Journ. of Science (3), **13**, 49—55; **14**, 169—178

sphäre bringt, als Primärstrom der Induktionsrolle 5—6 Ampere bei einer Spannung von 110 Volt nimmt und im Primärkreise einen auf 300 Unterbrechungen per Sekunde eingestellten Wehnelt-Unterbrecher einschaltet.

Ist alles genau adjustiert, so erhält man leicht Häutchen von grosser Dichtigkeit und grossem Glanze.

Der elektrische Widerstand dicker Schichten dieser Art ist ungefähr so, wie er nach den Abmessungen des Häutchens und dem spezifischen Widerstande des verwendeten Metalles zu erwarten ist; aber in dünnen Schichten ist das Verhältnis des gemessenen zum berechneten Widerstande gross — in sehr dünnen Häutchen sehr gross.

Auch wurde bei der Untersuchung sehr bald bemerkt, dass Temperaturänderungen nicht immer so grosse Widerstandsänderungen zur Folge hatten, wie sie bei metallischen Drähten allgemein sind. In vielen Fällen waren die Widerstandsänderungen viel kleiner als der Temperaturkoeffizient des fraglichen Metalles erwarten liess, hier und da schienen die Änderungen im umgekehrten Sinne aufzutreten. Im April 1898 wurde der Temperaturkoeffizient eines einzelnen Platinhäutchens sorgfältig bestimmt und sein Wert als negativ von der Grösse 0,00013 gefunden. Seitdem habe ich eine grosse Zahl dünner Häutchen mit negativen Temperaturkoeffizienten erzeugt und die Thatsache völlig bestätigt gefunden, dass alle sehr dünnen, durch Kathodenentladung niedergeschlagenen Schichten negativen Temperaturkoeffizienten besitzen, und dass Häutchen von einer ganz bestimmten Dicke keinen oder vernachlässigbaren Temperaturkoeffizienten haben.

Ein weiteres interessantes Verhalten ist die eigentümliche Beziehung, welche zwischen dem Temperaturkoeffizienten eines Schichtenwiderstandes und dem Verhalten während des Prozesses des künstlichen Alterns beobachtet wurde. Schichten mit positivem Temperaturkoeffizienten erleiden immer ein plötzliches Anwachsen des Widerstandes, wenn sie in ein Bad mit geschmolzenem Paraffin oder heissem Öl gebracht werden; sobald aber das Maximum erreicht ist, tritt ein stufenweises und lang anhaltendes Fallen des Widerstandes ein. Schichten mit negativem Temperaturkoeffizienten verhalten sich in genau entgegengesetzter Weise, und solche ohne oder mit vernachlässigbarem Koeffizienten zeigen keine sehr markanten Widerstandsänderungen und bedürfen keines besonderen künstlichen Alterns.

Obgleich der Prozess des künstlichen Alterns in dem einen Falle weniger wichtig ist als in dem anderen, sollte er namentlich dann, wenn der Widerstand als Normalmass benutzt wird, nicht vernachlässigt oder unterlassen werden; nach Durchführung des Alterungsprozesses müssen die Schichten gegen spätere Veränderungen dadurch geschützt werden, dass man sie luftdicht verschliesst. Der erforderliche Schutz kann durch Einbetten der Schicht in Paraffin oder durch Überziehen derselben mit einem Firniss, den man durch Auflösen von Federharz in Schwefelkohlenstoff erhält, erreicht werden; man kann die Schicht auch in Glastuben, die nachträglich durch Auspumpen luftleer gemacht werden, einschliessen.

Elektrische Widerstände dieser Art können, falls sie sorgfältig vorbereitet sind, als Normalmasse von grosser Präzision gelten. Sind sie aus reinen Metallen hergestellt, so fällt die Gefahr der Zersetzung, die den Legierungen so eigen ist, fort, und die benutzten Metalle können diejenigen, welche am wenigsten unter dem Kontakt mit ihrer Umgebung leiden, sein. Sie können von solcher Dicke gewählt werden, dass sie irgend einen Wert von einigen wenigen Ohms bis hinauf zu einigen Megohms besitzen; bei einer gewissen Dicke weisen sie keinen oder vernachlässigbaren Temperaturkoeffizienten auf. Zur Herstellung eines sehr hohen Widerstandes ist es nicht erforderlich, eine Schicht so dünn zu machen, dass man einen unzulässig hohen negativen Temperaturkoeffizienten erhält. Es ist nur nötig, eine Schicht von solcher Dicke zu wählen, dass man keinen oder einen vernachlässigbaren Temperaturkoeffizienten und einen Widerstand von etwa 50000 Ohm bekommt. Hierauf bringt man sie durch Zerschneiden in einzelne Stücke in eine Anordnung, dass der Strom gezwungen ist, mehrere Male entlang der Schicht zu fliessen.

Versuche, die sich über mehrere Monate erstreckten, ergaben, dass diese Widerstände durchaus zuverlässig sind.

Physikal. Laboratorium der Columbia-Universität, 17. Juli 1900.

(Aus dem Englischen übersetzt von H. Agricola.)

(Eingegangen 1. August 1900.)

Rechnerische Studien über die Flüssigkeitsgleichung.

Von Ph. A. Guye und L. Friderich.[1]

Der Zweck dieser Untersuchung war, für die Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

1) Ausführlich in Archiv de Genève (4), **9**, 505, 1900.

so viele numerische Werte zu geben, als die gegenwärtig bekannten experimentellen kritischen Daten zu berechnen gestatten. Wir möchten ferner die Aufmerksamkeit auf die Thatsache lenken, dass man zwei Formen der van der Waalsschen Gleichung erhält, je nachdem man als ursprüngliches Volum das Gasvolum unter dem Einheitsdruck und der Temperatur 0°, oder das Volum des Grammmoleküls betrachtet. Aus der ersten Form erhält man durch Auflösen einer Gleichung dritten Grades b.

Eine in der ausführlichen Mitteilung angegebene empirische Formel gestattet, sehr rasch angenäherte Werte von b zu erhalten. Nimmt man die auf das Grammmolekül bezogene Formel, so erhält man b aus einer Gleichung ersten Grades.

Die in den Tabellen angewandten Bezeichnungen sind die folgenden:

T_c = kritische Temperatur
P_c = kritischer Druck
b_1 = Wert von b aus der empirischen Formel
M = Molekulargewicht

K_c = kritischer Koeffizient $\left(\frac{T_c}{P_c}\right)$.

Als Einheitssystem dient das System: cm³ — Atmosphäre. Tabelle I enthält die Werte von a und b der auf das Einheitsvolum (0° und 760 mm) bezogenen Gleichung, Tabelle II die Werte von a und b der auf das Grammmolekül bezogenen Gleichung.

Tabelle I

Körper	T_c	P_c	a	b	b_1	△ %	Beobachter[1]
			0.0	0.00	0.00		
1 NH_3	403	115	0810	162	161	0.6	D.
2 NH_3	404	113	0830	165	163	1.2	V. C.
3 NH_2CH_3	428	72	1476	276	274	0.8	id.
4 $NH(CH_3)_2$	436	56	1981	362	361	0.3	id.
5 $NH_2C_2H_5$	450	66	1784	316	316	0	id.
6 $N(CH_3)_3$	433.5	41	2710	495	495	0	id.
7 $NH_2C_3H_7$	491	50	2859	460	459	0.2	id.
8 $NH(C_2H_5)_2$	489	40	3588	576	577	0.2	id.
9 $N(C_2H_5)_3$	532	30	5885	852	855	0.4	id.
10 $NH(C_3H_7)_2$	550	31	6114	855	856	0.1	id.
11 $(CH_3)_2O$	402.6	57	1653	328	327	0.3	L. S.
12 $CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5$	441.4	46.3	2473	445	445	0	N.
13 $(C_2H_5)_2O$	467.4	35.61	3688	619	622	0.3	R. Y.
14 HCO_2CH_3	487	59.25	2355	384	382	0.6	Y. T.
15 $HCO_2.C_2H_5$	508.3	46.83	3302	511	510	0.2	id.
16 $CH_3CO_2CH_3$	506.7	46.29	3316	515	514	0.2	id.
17 $HCO_2.C_3H_7$	537.8	40.06	4388	637	637	0	id.
18 $CH_3CO_2.C_2H_5$	523.1	38.00	4383	654	654	0	id.
19 $C_2H_5CO_2.CH_3$	530.4	39.52	4330	637	637	0	id.
20 $CH_3CO_2.C_3H_7$	549.2	33.16	5659	795	795	0	id.
21 $C_2H_5CO_2.C_2H_5$	545.9	33.16	5582	790	790	0	id.
22 $C_3H_7CO_2.CH_3$	554.25	34.21	5577	777	777	0	id.
23 $C_3H_7CO_2.CH_3$ (iso)	540.55	33.88	5339	764	764	0	id.
24 C_6H_5Fl	559.6	44.62	4272	596	593	0.5	Y.
25 C_6H_5Cl	633.7	44.69	5580	680	677	0.4	id.
26 C_6H_6	561.5	47.9	3984	555	552	0.5	id.
27 C_6H_6	563.6	50.1	3827	532	530	0.4	A.
28 $C_6H_5.CH_3$	593.6	41.6	5240	684	679	0.7	id.
29 $C_6H_5C_2H_5$	619.4	38.1	6342	785	780	0.6	id.
30 o-$C_6H_4.(CH_3)_2$	631.3	36.9	6852	830	825	0.6	id.
31 m id.	618.6	35.8	6795	838	832	0.7	id.
32 p id.	617.4	35.0	6945	857	850	0.8	id.
33 $C_6H_5C_3H_7$	638.6	32.3	8212	971	961	1.1	id.
34 $C_6H_5CH(CH_3)_6$	635.7	32.2	8147	968	960	0.8	id.
35 $C_6H_3(CH_3)_3$ (1.3.5)	640.7	33.2	8012	945	936	1.0	id.
36 $C_6H_3(CH_3)_3$ (1.2.3)	654.2	33.2	8396	967	958	1.0	A.
37 $C_6H_5C_4H_9$ (iso)	650.1	31.1	8947	1033	1020	1.3	id.
38 $C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	651.6	28.6	9921	1133	1120	1.2	id.
39 C_5H_{12}	470.2	30.03	4481	743	749	0.8	Y.
40 C_5H_{12} (iso)	460.1	33.3	3829	653	654	0.2	A.
41 C_5H_{12} (iso)	460.8	32.93	3887	661	665	0.6	Y.
42 C_5H_{10} (isoamyl.)	464.6	33.9	3915	654	651	0.5	N.
43 C_6H_{14} norm.	507.8	29.62	5383	820	823	0.4	Y. T.
44 C_6H_{14} „	507.5	30	5300	816	813	0.4	A.
45 C_7H_{16} „	539.9	26.86	6876	974	978	0.4	Y.
46 C_8H_{18}	569.4	25.2	8351	1108	1110	0.2	A.
47 $C_{10}H_{22}$	603.4	21.3	11130	1421	1421	0.	A.
48 CH_3Cl	414.5	73	1363	263	265	0.7	V. C.
49 C_2H_5Cl	455.5	54	2264	394	392	0.5	V. C.
50 C_2H_5Cl	455.6	52.6	2319	404	403	0.3	S.
51 C_3H_7Cl norm	494	49	2961	473	472	0.2	V. C.
52 $(CH_2)_6$	553	39.81	4703	661	659	0.3	Y. F.
53 H_2O	637.3	194.6	1204	147	149	1.3	B.
54 H_2O	638.0	200.5	1173	151	145	4.1	C. C.
55 CH_3OH	512.95	78.5	1959	304	302	0.7	R. Y.
56 C_2H_5OH	516.6	62.76	2512	385	383	0.5	id.
57 C_3H_7OH	536.7	50.16	3529	504	502	0.4	id.
58 CH_3CO_2H	594.65	57.1	3732	492	488	0.8	Y.
59 CCl	556.15	44.97	4184	586	584	0.5	id.
60 $SnCl_4$	591.3	36.95	5926	771	767	0.4	id.
61 H_3P	325.8	64	953	235	234	0.4	L. S.
62 H_2S	373	90	887	191	190	0.5	id.
63 HCl	325	83	726	180	179	0.6	id
64 HCl	325.3	86	704	174	173	0.6	D.
65 C_4H_4S	590.3	47.7	4457	588	586	0.3	Paw.
66 CS_2	546.05	72.87	2412	350	343	2	B.
67 $(CN)_2$	397	61.7	1480	298	297	0.3	D.
68 C_2H_2	310	68	0810	210	212	1	V.
69 CH_4	191.2	54.9	0379	160	159	0.6	O.
70 C_2H_6	308	45.2	1208	315	315	0	D.
71 CO_2	304.35	72.9	0727	192	191	0.5	Am.
72 SO_2	428.4	78.9	1345	251	250	0.4	Saj.
73 N_2O	309.4	73.1	0750	195	193	1	Jans.
74 N_2O	308.4	75.0	0723	189	188	0.5	D.
75 NO	179.5	71.2	0257	115	115	0.0	O.
76 O_2	155	50	0272	142	141	0.6	Wr.
77 O_2	154.2	50.8	0266	139	137	1.5	O.
78 Ar	152	50.6	0260	138	138	0.0	O.
79 CO	131.9	35.9	0274	168	167	0.6	Wr.
80 CO	133.5	35.5	0284	172	172	0.0	O.
81 N_2	126.5	35	0276	166	165	0.6	Wr.
82 N_2	127	33	0260	176	176	0.0	O.
83 H_2	38.5	20	0038	088	087	1.1	O.

1) Die Bedeutung der Abkürzungen siehe Supplement zum Lexikon von Würtz, I. Teil, S. 1453, unter „Kritischer Punkt".

Tabelle II.

	Körper	M	K_c	Grammmolekül $a \times 10^{-6}$	Grammmolekül b	Gramm $a \times 10^{-1}$	Gramm b
1	NH_3	17.02	3.50	4.01	36.0	1386	2.11
2	NH_3	17.02	3.58	4.11	36.7	1417	2.16
3	$NH_2C_2H_3$	31.04	5.94	7.40	61.0	751	1.97
4	$NH(CH_3)_2$	45.06	7.79	9.65	79.9	475	1.77
5	NH_2CH_5	45.06	6,82	9.44	75.7	465	1.68
6	$N(CH_3)_3$	59.08	10.57	13.0	108	373	1.84
7	$NH_2C_3H_7$	59.08	9.82	13.7	101	393	1.71
8	$NH(C_2H_5)_2$	73.10	12.23	17.0	125	318	1.72
9	$N(C_2H_5)_3$	101.1	17.73	26.8	182	262	1.80
10	$NH(C_3H_7)_2$	101.1	17.74	27.7	182	271	1.80
11	$(CH_3)_2O$	46.05	7.06	8.08	72.5	381	1.574
12	$CH_3.O.C_2H_5$	70.08	9.53	11.96	97.8	332	1.629
13	$(C_2H_5)_2O$	74.08	13.13	17.44	34.7	317.8	1.818
14	$HCO_2.CH_3$	60.04	8.22	11.38	84.34	314.2	1.401
15	$HCO_2.C_2H_5$	74.05	10.85	15.68	111.4	286.0	1.504
16	$CH_3CO_2.CH_3$	74.05	10.94	16.10	112.3	287.5	1.517
17	$HCO_2.C_3H_7$	88.08	13.42	20.52	137.8	264.6	1.564
18	$CH_3CO_2.C_2H_5$	88.08	13.77	20.47	141.3	263.9	1.604
19	$C_2H_5CO_2.CH_3$	88.08	13.41	20.24	137.7	260.8	1.563
20	$CH_3CO_2.C_3H_7$	102.1	16.56	25.86	169.9	248.0	1.664
21	$C_2H_5CO_2.C_2H_5$	102.1	16.46	25.55	168.9	245.1	1.654
22	$C_3H_7CO_2.CH_3$	102.1	16.20	25.52	166.2	244.8	1.628
23	$C_3H_7CO_2.CH_{3(iso)}$	102.1	15.96	24.52	163.7	235.2	1.603
24	C_6H_5Fl	96.06	12.54	19.95	128.7	216.2	1.340
25	C_6H_5Cl	112.5	14.18	25.54	145.5	201.8	1.293
26	C_6H_6	78.07	11.72	18.71	120.3	307.0	1.541
27	C_6H_6	78.07	11.25	18.02	115.4	295.7	1.479
28	$C_6H_5.CH_3$	92.09	14.27	24.08	146.4	283.9	1.590
29	$C_6H_5.C_2H_5$	106.1	16.26	28.63	166.8	254.2	1.572
30	o—$C_6H_4(CH_3)_2$	106.1	17.11	30.00	175.6	272.7	1.654
31	m— id.	106.1	17.28	30.39	177.3	269.9	1.671
32	p— id.	106.1	17.64	30.96	181.0	275.0	1.706
33	$C_6H_5C_3H_7$	120.1	19.77	35.89	202.9	248.8	1.689
34	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	120.1	19.74	35.68	202.6	247.3	1.687
35	$C_6H_3(CH_3)_3$ (1.3.5)	120.1	19.30	34.35	198.0	243.7	1.649
36	$C_6H_3(CH_3)_3$ (1.3.4)	120.1	19.70	36.65	202.2	254.1	1.684
37	$C_6H_5.C_4H_9$ (iso)	134.2	20.90	38.63	214.5	214.7	1.599
38	$C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	134.2	22.78	42.20	233.8	234.5	1.743
39	C_5H_{12}	72.11	15.66	20.93	160.7	402.5	2.228
40	C_5H_{12} (iso)	72.11	13.82	18.07	141.8	347.6	1.966
41	C_5H_{12} (iso)	72.11	13.99	18.33	143.6	352.5	1.991
42	C_5H_{10} (isoamylène)	60.06	13.71	18.10	140.6	368.9	2.007
43	C_6H_{14}	86.13	17.14	24.75	175.9	333.6	2.042
44	C_6H_{14}	86.13	16.92	24.41	173.6	329.0	2.015
45	C_7H_{16}	100.2	20.10	30.85	206.2	307.6	2.059
46	C_8H_{18}	114.2	22.60	36.58	231.9	280.6	2.031
47	$C_{10}H_{22}$	142.2	28.33	48.59	290.7	240.3	2.044
48	CH_3Cl	50.47	5.68	6.85	58.27	262.7	1.154
49	C_2H_5Cl	64.49	8.44	10.92	86.55	262.6	1.342
50	C_2H_5Cl	64.49	8.66	11.22	88.88	269.7	1.378
51	C_3H_7Cl	78.50	10.08	14.16	103.4	229.8	1.318
52	$(CH_2)_6$	84.11	13.89	21.84	142.5	320.3	1.726
53	H_2O	18.02	3.28	5.95	33.60	1830	1.865
54	H_2O	18.02	3.18	5.77	32.65	1780	1.812
55	CH_3OH	32.03	6.535	9.53	67.05	928.8	2.093
56	C_2H_5OH	46.05	8.231	15.22	84.46	570.0	1.834
57	C_3H_7OH	60.07	10.70	16.32	109.8	452.4	1.828
58	CH_3CO_2H	60.04	10.41	17.60	106.9	488.4	1.780
59	CCl_4	153.8	12.37	19.20	126.9	81.53	0.827
60	$SnCl_4$	260.3	16.01	26.94	164.3	39.75	0.631
61	H_3P	34.0	5.09	4.72	52.2	408	1.54
62	H_2S	34.1	4.14	4.40	42.5	378	1.25
63	HCl	36.46	3.92	3.62	40.2	272	1.10
64	HCl	36.46	3.78	3.50	38.8	263	1.07
65	C_4H_4S	84.09	12.40	20.86	127.3	308.9	1.549
66	CS_2	76.12	7.49	11.63	76.89	159.5	1.010
67	$(CN)_2$	52.02	6.43	7.26	65.0	268	1.269
68	C_2H_2	26.02	4.56	4.02	46.8	593	1.80
69	CH_4	16.03	3.48	1.89	35.7	737	2.23
70	C_2H_6	30.05	6.81	5.97	69.92	661	2.33
71	CO_2	44.00	4.17	3.612	42.84	185.7	0.971
72	SO_2	64.06	5.43	6.61	55.7	161	0.870
73	N_2O	44.01	4.23	3.72	43.4	192	0.987
74	N_2O	44.01	4.11	3.62	42.3	187	0.961
75	NO	30.00	2.52	1.29	25.9	143	0.862
76	O_2	32.00	3.10	1.37	31.8	133	0.994
77	O_2	32.00	3.04	1.33	31.2	130	0.973
78	Ar	40.00	3.00	1.30	30.82	81	0.771
79	CO	28.00	3.67	1.38	37.7	176	1.35
80	CO	28.00	3.76	1.43	38.6	182	1.38
81	N_2	28.01	3.61	1.30	37.1	166	1.32
82	N_2	28.01	3.85	1.39	39.5	177	1.41
83	H_2	2.20	1.93	0.211	19.75	516	9.78

(Aus dem Französischen übersetzt von S. Guggenheimer.)

(Eingegangen 19. August 1900.)

REFERATE ÜBER DIE BERICHTE DES INTERNATIONALEN PHYSIKERKONGRESSES ZU PARIS.

J. D. van der Waals. Statik der Flüssigkeitsmischungen. 32 Seiten.

Die Darstellung, welche der Verfasser in dieser Abhandlung seiner Theorie der Gemische giebt (vergl. Zeitschr. phys. Chem. **5**, 134, 1890), ist für den Physiker und Physikochemiker dadurch von besonderem Interesse, dass die Theorie nicht nur in der Form eines mathematischen Grundrisses, sondern auch in ihren Beziehungen zur Erfahrung gegeben wird, sodass ihre grosse Fruchtbarkeit besser hervortritt.

Die Grundlage der Theorie besteht in der Übertragung der bekannten Zustandsgleichung des Verfassers auf Mischungen.

Ist x der Gehalt an Gr. Mol. der zweiten Komponente, so wird die Zustandsgleichung auf ein Gr. Mol. bezogen:

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)\left(v - b_x\right) = MR\,.\,T.$$

Auf Grund kinetischer Überlegungen hängen die a_x und b_x mit den a_1, b_1 und a_2, b_2 der

beiden reinen Substanzen durch folgende Funktionen zusammen:

$$a_x = a_1 (1-x)^2 + 2 a_{12} x(1-x) + a_2 x^2$$
$$b_x = b_1 (1-x)^2 + 2 b_{12} x(1-x) + b_2 x^2.$$

Während b_{12} sehr wahrscheinlich aus b_1 und b_2 zu bestimmen ist, ist ein Zusammenhang von a_{12} mit a_1 und a_2 als weniger sicher zu betrachten.

Zur Prüfung der Theorie stehen besonders die Messungen von Kuenen und Verschaffelt an Mischungen von CO_2 und $CH_3\,Cl$ bezw. CO_2 und H_2, welche auf Veranlassung von Kamerlingh Onnes ausgeführt wurden, und die Bestimmungen von Quint an $C_3\,H_6$ und HCl zur Verfügung.

Aus dem Material geht hervor, dass die Zustandsgleichung in der auseinandergesetzten Weise auf Mischungen übertragen werden kann. Die Methoden der Prüfung sind zum Teil indirekter Natur, da, wie später gezeigt wird, die kritischen Daten der Gemische nicht wie bei einfachen Körpern zur Prüfung verwandt werden können. Es bleiben noch Unterschiede zwischen Theorie und Erfahrung, welche aber von derselben Ordnung, sind wie bei einfachen Körpern, und sich durch die nicht berücksichtigte Veränderlichkeit von a und b mit Volumen und Temperatur erklären.

Was die Fragen des labilen Gebietes anbetrifft, in welchem sich das Gemisch in koexistierende Phasen zerlegt, so besteht die Schwierigkeit darin, dass die Phasen verschiedene Zusammensetzung haben.

Mit Hilfe der von Boltzmann gegebenen Prinzipien liesse sich auch dieses Problem rein kinetisch lösen. Da aber die Rechnung, richtig durchgeführt, zu denselben Resultaten führen muss, wie die direkte Anwendung der Thermodynamik, so zieht es der Verfasser vor, die Gleichung der freien Energie zur Auffindung der koexistirenden Phasen zu benutzen. Bedeutet ψ die freie Energie, so ist nach Gibbs:

$$\psi = -\int p\, do + MRT\left[(1-x)\log(1-x) + x\log x\right]$$

Durch Einsetzen der Zustandsgleichung für p erhält man:

$$\psi = -MRT\log(v-b_x) - \frac{a_x}{V} + MRT$$
$$\left[(1-x)\log(1-x) + x\log x\right].$$

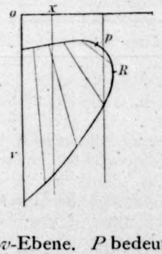
Wir wählen als rechtwinklige Koordinaten in der Grundebene v und x und nehmen ψ als dritte Koordinate. T sei konstant gesetzt. Wir erhalten alsdann für ψ eine thermodynamische Fläche, auf der jeder Punkt einen möglichen Zustand des Körpers charakterisiert. Die Koexistenz zweier Phasen ist also auf ein flächentheoretisches Problem zurückgeführt. Es ergiebt sich als Bedingung, dass für zwei koexistierende Punkte sein muss:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_2$$
$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_2$$
$$\left(\psi - x\frac{\partial\psi}{\partial x} - v\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\psi - x\frac{\partial\psi}{\partial x} - v\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_2$$

Geometrisch bedeuten die Gleichungen, dass zwei koexistierende Phasen durch zwei Punkte der Fläche bestimmt sind, die in ein und derselben Berührungsebene der Fläche liegen.

Lässt man also eine doppelt berührende Ebene über die Fläche gleiten oder rollen, so giebt die Konnodale die Gesamtheit der Punkte, welche bei der betreffenden Temperatur koexistierende Phasen vorstellen können. Denken wir uns auch für andere Temperaturen die Konnodalen konstruiert, so ergiebt ihre Gesamtheit die Fläche der koexistierenden Phasen. Der Verfasser giebt die Differentialgleichung dieser Fläche und leitet daraus eine grosse Reihe von Beziehungen für koexistierende Phasen ab. Als Grenzgesetze ergeben sich die bekannten Beziehungen aus der Theorie verdünnter Lösungen.

Bei der einzelnen ψ-Fläche sind zwei Hauptformen möglich. Entweder lässt sich die doppelt berührende Ebene von $x=0$ bis $x=1$ über die Fläche rollen, dann durchzieht die Querfalte die ganze Fläche und die reinen Komponenten wie die Gemische befinden sich unter ihrer kritischen Temperatur. Oder aber die Entfernung zweier zusammengehörender Punkte wird während des Rollens der Ebene immer kleiner und in einem Punkt der Fläche schliesslich 0, dann endet die Querfalte auf der Fläche und zwar im Faltenpunkt. Es befindet sich dann die eine Komponente unter, die andere über ihrer kritischen Temperatur. Bei bestimmter Mischung sind also kritische Erscheinungen zu erwarten. Die Figur giebt die Projektion der



Falte auf die x-v-Ebene. P bedeutet den Faltenpunkt, R den Berührungspunkt d. h. den äussersten Punkt in der Richtung der zweiten Komponente. Ein Punkt auf einer Geraden im Inneren der

Falte besagt, dass die Flüssigkeit von betreffenden Volumen und Gehalt x in zwei Phasen zerfallen ist, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte der Geraden gegeben ist. Und zwar verhält sich die Menge der flüssigen zu der Menge der dampfförmigen Phase, wie das Stück der Geraden rechts vom Punkt zu dem links vom Punkt, bei der Lage unserer Figur. Bei einer isothermen Kompression eines Gemisches vom Gehalt x bewegen wir uns auf einer im Abstand x zur v-Axe gezogenen Parallelen. Je nach der Grösse von x sind drei Fälle zu unterscheiden.

1. $0 < x < x_P$. Während der Kondensation muss nach den gemachten Bemerkungen die Menge der flüssigen Phase beim Durchgang durch die Falte immer mehr zunehmen und bleibt schliesslich allein übrig.

2. $x_R < x < 1$. Es tritt überhaupt keine Kondensation ein.

3. $x_P < x < x_R$. Die flüssige Phase nimmt zunächst zu, erreicht ein Maximum, nimmt dann wieder ab und ist beim Austritt aus der Falte wieder verschwunden. Dieses merkwürdige Verhalten, die retrograde Kondensation, ist an der Hand der Theorie von Kuenen entdeckt worden, und wurde von ihm und Verschaffelt quantitativ untersucht.

Eine Mischung hat also zwei beobachtbare Temperaturen: die kritische „Faltenpunktstemperatur“, bis zu der normale Kondensation erfolgt, und die etwas höher liegende kritische „Berührungstemperatur“, bis zu welcher retrograde und über der überhaupt keine Kondensation mehr erfolgt. Die dritte, die den reinen Stoffen analoge kritische Temperatur, liegt im allgemeinen tiefer als die beiden ersten, fällt aber in die Falte und ist daher nicht realisierbar.

Die Theorie erklärt also vollständig die komplizierten kritischen Erscheinungen der Gemische, ähnlich wie der Verfasser in seiner berühmten ersten Arbeit zuerst in die kritischen Erscheinungen einfacher Flüssigkeiten klares Licht gebracht hat.

Aus der Theorie geht ferner noch die Möglichkeit einer Längsfalte auf der Seite der kleinen Volumina hervor (vergl. besonders die Untersuchungen von Korteweg). Dies bedeutet die Koexistenz d. h. teilweise Löslichkeit zweier flüssigen Phasen. Da aber die teilweise Löslichkeit nur dann beobachtet ist, wenn mindestens eine Komponente anormalen Molekularzustand hat, so glaubt der Verfasser, hierauf die Erscheinung zurückführen zu müssen. Doch auch dieser Fall muss sich auf dem Boden der Theorie behandeln lassen.

Max Reinganum.

(Eingegangen 12. September 1900.)

W. Wien, Die theoretischen Gesetze der Strahlung. 18 Seiten.

Die Gesetze der Wärmestrahlung sind neuerdings vielfach experimentell untersucht und theoretisch diskutiert worden; man durfte mit Spannung erwarten, welche Stellung W. Wien in seinem Bericht zu diesen neueren Arbeiten einnehmen würde. Der Bericht liegt uns jetzt vor. Er beginnt mit einer Darlegung des Kirchhoffschen Gesetzes, welches besagt, dass für jede Wellenlänge das Verhältnis der emittierten zur absorbierten Energie, bei gegebener Temperatur, von der Natur des betreffenden Körpers unabhängig ist; dieses Verhältnis nennt man das Emissionsvermögen des „vollkommen schwarzen“ Körpers, d. h. eines Körpers, der alle auffallenden Strahlen absorbiert. Wenngleich es einen solchen Körper in der Natur nicht giebt, so stellt sich doch ein Strahlungszustand, wie er dem schwarzen Körper entspricht, in einem geschlossenen Raume her, dessen Hülle auf konstanter Temperatur gehalten wird. Denn, wenn auch die Wände nur schwaches Absorptionsvermögen besitzen, so wird doch bei den fortgesetzten Reflexionen jedes Strahlenbündel schliesslich vollständig absorbiert, so dass die Bedingung des schwarzen Körpers erfüllt ist. Die Strahlung des schwarzen Körpers entspricht also bei gegebener Temperatur dem Zustande stabilen Strahlungsgleichgewichts. Hier ist die Strahlung vollkommen diffus. Eine Strahlung, die Vorzugsrichtungen besitzt, kann sich nur in instabilem Gleichgewichte befinden.

Jeder Zustand stabilen Strahlungsgleichgewichts besitzt eine bestimmte Temperatur. Diese Temperatur schreibt man nicht nur der Strahlung in ihrer Gesamtheit, sondern auch jeder in derselben vertretenen Farbe zu. Es kommt also jeder vollkommen diffusen Strahlung von gegebener Farbe und Helligkeit auch eine bestimmte Temperatur zu, nämlich die Temperatur, bei der in der Strahlung des schwarzen Körpers die betreffende Farbe mit der gleichen Helligkeit vertreten ist. Die Strahlung von gegebener Farbe besitzt um so höhere Temperatur, je grösser die Helligkeit ist. Vergleicht man anderseits etwa eine blaue und eine rote Strahlung von der gleichen Intensität, so hat man der blauen die höhere Temperatur zuzuschreiben; denn die Energiekurve des schwarzen Körpers besitzt im roten Gebiete grössere Ordinaten als im blauen, und es ist somit die blaue Strahlung gleichtemperiert mit einer roten von grösserer Helligkeit. Die Umwandlung roter Strahlen in blaue kann demnach nicht ohne Kompensation vor sich gehen. Diese Betrachtungen sind von Wichtigkeit für die Theorie der Fluorescenz; wenn die Wellenlänge, der Stokesschen Regel gemäss,

durch die Fluorescenz vergrössert wird, so kann der Vorgang sich ohne Kompensation vollziehen; gilt die Stokessche Regel nicht, so muss eine Kompensation stattfinden.

Bisher wurde die Strahlung immer als diffuse vorausgesetzt. Die Temperatur eines Strahlenbündels von gegebenem Divergenzwinkel α berechnet W. Wien, indem er ein instabiles Strahlungsgleichgewicht untersucht, das sich herstellt, wenn man eine kleine, kreisförmige, strahlende Fläche in den Mittelpunkt einer vollkommen spiegelnden Halbkugel setzt. In dem Masse, wie man sich dem Rande der Halbkugel nähert, nimmt die Intensität der Strahlung und zugleich der körperliche Winkel α ab, unter dem die strahlende Fläche dem Beobachter erscheint. Da nun die Strahlung die Temperatur der strahlenden Fläche besitzt, mit der sie sich im thermodynamischen Gleichgewichte befindet, so übersieht man, dass ein Bündel nahezu paralleler Strahlen eine sehr hohe Temperatur besitzen kann, selbst wenn seine Energie nur gering ist. Diffusion des Lichtes ist immer mit einem Sinken der Temperatur verbunden. So müssen wir der direkten Sonnenstrahlung die Temperatur der Sonne selbst zuschreiben, die Temperatur des diffusen Tageslichtes hingegen ist eine weit geringere.

Schon Kirchhoff erwähnte, dass bei der thermodynamischen Behandlung polarisierten Lichtes die Drehung im magnetischen Felde auszuschliessen sei. In der That scheint hier eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes vorzuliegen, die am deutlichsten bei dem Wienschen Paradoxon zu Tage tritt. Wien zeigt, dass man mit Hülfe zweier Nikols, zwischen denen die magnetischen Kräfte die Polarisationsebene um 45° drehen, einen Körper auf Kosten eines anderen fortgesetzt erwärmen kann. Er nimmt an, dass hier anderweitige Kompensationen stattfinden, sei es, dass der Magnetismus durch die Strahlung geschwächt, sei es, dass die Absorption des Lichtes in magnetisch aktiven Körpern durch die magnetischen Kräfte verstärkt wird.

Der zweite Teil des Referates behandelt die Gesetze der Strahlung, die man mit Hülfe der Thermodynamik gewinnen kann. Aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt, wie Maxwell zeigte, dass jede Strahlung einen gewissen Druck ausübt. Kompression der Strahlung erfordert daher eine bestimmte Arbeitsleistung. Kann man auf reversiblem Wege Strahlung von bestimmter Farbe und Helligkeit in solche von anderer Farbe und Helligkeit umwandeln, so gestattet es der zweite Hauptsatz, die hierbei stattfindende Entropieänderung zu berechnen. Derartige Prozesse sind von L. Boltzmann und von W. Wien selbst angegeben worden. Ersterer nahm mit diffuser Strahlung einen isothermen Prozess vor; er zeigte, dass die Energie der gesamten Strahlung der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional ist, und erhob so die von Stefan aufgestellte empirische Formel zum Range eines theoretisch wohlbegründeten Gesetzes. W. Wien transformierte eine monochromatische Strahlung adiabatisch, indem er die spiegelnde Umhüllung verschob. Hierbei wird gegen den Strahlungsdruck reversibel Arbeit geleistet und zugleich, dem Dopplerschen Prinzip entsprechend, die Farbe verändert. Das so erhaltene Wiensche Verschiebungsgesetz besagt, dass mit wachsender Temperatur die Wellenlänge jedes monochromatischen Strahles in der Weise verringert wird, dass das Produkt aus Wellenlänge und absoluter Temperatur konstant bleibt. Die Energie, welche einem von zwei benachbarten Ordinaten ausgeschnittenen Teile der Energiekurve entspricht, wächst dabei mit der 4. Potenz der absoluten Temperatur. Da der Flächeninhalt die Energie anzeigt, und die Ordinaten, dem Verschiebungsgesetz gemäss, näher aneinanderrücken, so verhalten sich die Ordinaten der nach dem Verschiebungsgesetz einander entsprechenden Punkte zweier Energiekurven wie die 5. Potenzen ihrer absoluten Temperaturen. In dem Berichte legt übrigens W. Wien dem Beweise dieser Sätze nicht den Zustand des stabilen Gleichgewichts, sondern den oben erwähnten instabilen Gleichgewichtszustand zu Grunde. Die aus der Thermodynamik gewonnenen Gesetze gestatten es, die Helligkeit, Temperatur und Entropie der Strahlung des schwarzen Körpers für jede Farbe und jede Temperatur zu berechnen, wenn man die Energiekurve für eine bestimmte Temperatur kennt.

W. Wien hatte früher behauptet, dass die freie Ausstrahlung als irreversibel betrachtet werden müsste. Er präzisiert diese Behauptung jetzt, indem er sie so formuliert: man kann über die Entropieänderung bei der freien Ausbreitung nichts aussagen, wenn kein stabiles oder instabiles Gleichgewicht vorliegt. Die ohne Arbeitsleistung stattfindende Ausbreitung diffuser Strahlung auf ein grösseres Volumen aber ist irreversibel. M. Planck hatte im Gegenteil behauptet, die freie Fortpflanzung der Strahlung sei ein reversibler Vorgang. Diese Meinungsverschiedenheit scheint auf einem Missverständnis zu beruhen, indem Planck von der freien Fortpflanzung eines Bündels nahezu paralleler Strahlen im unendlichen Raume spricht, nicht von der Ausbreitung diffuser Strahlung auf ein grösseres Volumen.

Durch thermodynamische Betrachtungen allein kann man nicht zu einer vollständigen Kenntnis der Strahlung des schwarzen Körpers

gelangen, da die Energiekurve für eine beliebige Temperatur willkürlich vorgeschrieben werden kann. Man muss hier zu Hypothesen seine Zuflucht nehmen. Wien selbst hatte folgende beiden Hypothesen aufgestellt.

1. In einem strahlenden Gase sendet jedes Molekül Strahlen einer einzigen Wellenlänge aus; die Wellenlänge hängt nur von der Geschwindigkeit des Moleküls ab.

2. Die Intensität der Strahlung, die zwischen zwei benachbarten Wellenlängen liegt, ist proportional der Zahl der Moleküle, welche Schwingungen der betreffenden Periode aussenden. Aus diesen Hypothesen ergiebt sich mit Hülfe des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes eine Exponentialformel für die Strahlung des schwarzen Körpers, welche durch Einführung der thermodynamischen Gesetze die Form annimmt

$$\varphi_\lambda = C \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{\beta}{\lambda \vartheta}}$$

(λ, ϑ bezeichnen Wellenlänge und Temperatur, C, β sind Konstanten). Lummer und Pringsheim hatten den Einwand erhoben, dass die Strahlung von der Zahl der Moleküle unabhängig sein müsse, da ein einziges Molekül hinreiche, um den Strahlungszustand aufrecht zu erhalten. Diesen Einwand weist W. Wien zurück, indem er hervorhebt, dass die Existenz des Strahlungsgleichgewichts eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes ist, der nur für eine grosse Zahl von Molekülen gilt. Auf die experimentellen Untersuchungen über die Gültigkeit jener Formel geht der Bericht nicht ein.

Dagegen wird zum Schlusse M. Plancks elektromagnetische Theorie der Wärmestrahlung ausführlicher besprochen. Diese Theorie geht aus von den elektromagnetischen Schwingungen eines elektrischen Doppelpunktes (Dipols), die durch einfallende Wellen erregt werden und selbst fortgesetzt eine Strahlung aussenden, deren Betrag man nach H. Hertz berechnen kann. Die Schwingungen eines solchen Dipols genügen der Differentialgleichung des gedämpften Pendels; doch ist die Dämpfung nur durch Strahlung bedingt. Befindet sich ein derartiger Resonator im Strahlungsfelde, so wird er auf alle die Partialschwingungen ansprechen, deren Periode der seinigen nahe liegen. Planck nimmt nun an, dass die Phasenverteilung der Partialschwingungen unregelmässig ist, so dass man von einer bestimmten Intensität der in einer bestimmten Richtung fortschreitenden Strahlung reden kann, einer Intensität, die „langsam veränderlich" ist, d. h. während der Dauer einer sehr grossen Zahl von Schwingungen merklich konstant bleibt. Die Energie der Schwingungen des Resonators ist bestimmt, wenn man die Perioden, Amplituden und Phasen aller Partialschwingungen kennt, die auf ihn fallen. Kennt man aber nur die Intensität der einfallenden Welle, so kann man die Energie des Resonators in zwei Teile teilen; der erste Teil, der langsam veränderlich ist, hängt nur von der Intensität der einfallenden Wellen ab; der zweite Teil ist rasch veränderlich.

Planck macht nun die Hypothese, dass nach genügend langer Zeit dieser zweite Teil verschwindet. Diese Hypothese, die „Hypothese der natürlichen Strahlung", führt die Irreversibilität in den elektromagnetischen Strahlungsvorgang ein; sie entspricht vollkommen der Hypothese der molekularen Unordnung in Boltzmanns Gastheorie. Die Strahlung muss sich fortgesetzt in einem bestimmten Sinne ändern, bis schliesslich der stationäre Endzustand erreicht ist; dieser soll der Strahlung des schwarzen Körpers entsprechen. Um nun Entropie und Temperatur zu berechnen, betrachtet Planck zuerst einen einzigen Resonator mit dem umgebenden Felde. Erteilt man der Energie des Resonators einen kleinen Zuwachs ΔU über den Betrag hinaus, der dem Strahlungsgleichgewichte entspricht, so wird in dem folgenden Zeitelemente dt die Energie um dU abnehmen und die totale Entropie des Systems um dS_t zunehmen. Aus den Voraussetzungen der Theorie resultiert dann die Gleichung

$$dS_t = dU \Delta U \cdot \tfrac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2}.$$

Hieraus kann man zunächst nur schliessen, dass $\frac{d^2 S}{dU^2} < o$, was, vermöge $dS = \frac{dU}{\vartheta}$, nur besagt, dass die Temperatur (ϑ) der Strahlung des Resonators mit der Energie zunimmt.

Um dennoch S als Funktion von U zu bestimmen, nimmt Planck n Resonatoren; er setzt diese als unabhängig voraus, so dass die Grössen S_t, U, dU, ΔU im Verhältnis $n:1$ wachsen. Setzt man dann $\frac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2} = F(U)$, so resultiert die Funktionalgleichung $F(nU) = \frac{1}{n} \cdot F(U)$, deren Lösung $F(U) = \frac{const.}{U}$ ist.

Hieraus folgt dann eine Exponentialformel für U als Funktion von $\vartheta = \frac{dU}{dS}$, die mit Hülfe der thermodynamischen Gesetze zu der Wienschen Strahlungsformel führt.

Gegen diesen Beweis erhebt Wien folgenden Einwand. Kann der Ausdruck für die Entropie nur gefunden werden, indem man mehrere Resonatoren als existierend annimmt, so sind diese Resonatoren nicht unabhängig von

einander. Anderseits wurde die Unabhängigkeit bei dem Beweise vorausgesetzt, da sich Energie und Entropie der einzelnen Resonatoren einfach superponieren sollten.

Ein zweiter Einwand richtet sich gegen die Grundvoraussetzung, dass der stationäre Endzustand der elektromagnetischen Strahlung der vom Kirchhoffschen Gesetz geforderte ist. „Für das Kirchhoffsche Gesetz," sagt Wien, „ist zwar die Natur der Wände, welche den von der Strahlung erfüllten Raum begrenzen, gleichgiltig, aber die emittierte und absorbierte Energie muss dem Energievorrat warmer Körper entnommen sein. Indessen ist es fraglich, ob ein beliebiges strahlendes System, dass durch gewisse beschränkende Annahmen irreversibel gemacht ist, alle Eigenschaften der Wärme besitzt. Die irreversibeln Strahlungsvorgänge weisen auf den ersten Blick nur eine gewisse Analogie mit der Wärme auf, wie beispielsweise Helmholtz' monocyklische Systeme. Bei diesen Systemen, wie bei den irreversibeln Strahlungsvorgängen, wird die Irreversibität dadurch verursacht, dass man nicht auf alle Parameter des Systems wirken kann oder will. Aber es scheint mir nicht ausgeschlossen, dass andere elektromagnetische Systeme mit anderen Hypothesen irreversible Strahlungsvorgänge ergeben, die zu anderen Werten der Entropie führen. Damit der Beweis von Herrn Planck vollkommen streng wird, müsste gezeigt werden, dass die Hypothese der natürlichen Strahlung die einzige ist, die zur Irreversibilität führt."

Hierzu möchte ich bemerken, dass man von einer elektromagnetischen Theorie ein getreueres Bild der Strahlung erwarten sollte, als es die Helmholtzschen cyklischen Systeme für die Wärme darstellen. Dass die elektromagnetischen und die Wärmestrahlen sich in derselben Weise fortpflanzen, und dass der von der elektromagnetischen Theorie geforderte Strahlungsdruck für die thermodynamische Theorie der Wärmestrahlung grundlegend geworden ist, dieses alles lässt eine elektromagnetische Theorie der Emission besonders aussichtsvoll erscheinen. Um so berechtigter sind allerdings die Anforderungen, die W. Wien an eine solche Theorie stellt.

M. Abraham.

(Eingegangen 15. September 1900.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 72. NATURFORSCHERVERSAMMLUNG ZU AACHEN.

Leo Grunmach (Berlin), Experimentelle Bestimmung von Kapillaritätskonstanten kondensierter Gase.

Für Kapillarwellen gilt folgende Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v, der Wellenlänge λ, der Dicke σ und der Oberflächenspannung α:

$$v^2 = \frac{2\pi\alpha}{\lambda\sigma},$$

und wenn man $v = n\lambda$ setzt, wo n die Schwingungszahl bedeutet,

$$\alpha = \frac{n^2\lambda^3\sigma}{2\pi}.$$

Auf diese Weise lässt sich also die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bestimmen, wenn Dichte, Schwingungszahl und Wellenlänge bekannt sind.

Um Kapillarwellen auf einer Flüssigkeitsoberfläche bequem zu erzeugen, taucht man nach dem Vorgange von Herrn L. Matthiessen eine Stimmgabel von hoher Schwingungszahl, deren Zinken mit feinen Spitzen versehen sind, mit diesen in die Flüssigkeit 1—2 mm tief ein und bringt sie zum Tönen. Es entstehen dann auf der Niveaufläche um die Spitzen als Centren zwei fortschreitende Kreiswellensysteme und zwischen den Spitzen ein System stehender, hyperbelförmiger, in der Axe äquidistanter Interferenzwellen, deren Knoten und Bäuche sich durch die Spiegelwirkung der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche als scharfe dunkle und helle Linien abheben.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, in welcher Weise ich bemüht gewesen bin, die Methode zu einer Präzisionsmessmethode auszugestalten, insbesondere durch Konstruktion und Anwendung eines geeigneten Mikrometermikroskops eine genaue Wellenlängebestimmung zu ermöglichen.

Nachdem ich dann eine grössere Reihe von Flüssigkeiten und von geschmolzenen und schmelzenden Metallen nach dieser Methode untersucht, schien es mir wünschenswert und wichtig, zu versuchen, ob sie mit Erfolg auch zur Bestimmung der Kapillarkonstanten kondensierter Gase angewandt werden können.

1) L. Grunmach, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellschaft 1, 13, 1899.

Über diesen, für die Untersuchungen der Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes wichtigen Gegenstand liegen in der physikalischen Litteratur nur spärliche Angaben vor.

Erst in den letzten Jahren sind im Verfolg der Untersuchungen des Herrn van der Waals auf dessen Anregung Messungen der Variationen kapillarer Steighöhen von flüssiger Kohlensäure und von flüssigem Stickstoffoxydul innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls von -25^0 bis etwa $+30^0$ C. ausgeführt worden von Herrn Verschaffelt, um festzustellen, ob auch für diese Substanzen das Änderungsverhältnis der molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur denselben konstanten Wert besitzt, welchen zuerst Herr R. v. Eötvös[1]) sowohl aus theoretischen Betrachtungen gefolgert, wie auch auf experimentellem Wege nach der von ihm ersonnenen „Reflexionsmethode" für eine grössere Reihe einfach zusammengesetzter Flüssigkeiten abgeleitet hat.

Von anderen Forschern sind meines Wissens Messungen auf diesem Gebiete bisher nicht ausgeführt worden. Durch die vorliegende Arbeit glaube ich nun nachweisen zu können, dass die Anwendung der Kapillarwellenmethode es ermöglicht, Kapillarkonstanten kondensierter Gase mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, wie die gewöhnlicher Flüssigkeiten.

Der Untersuchung sind von mir zunächst vier kondensierte Gase unterworfen worden: verflüssigte schweflige Säure, die sogenannte Pictetsche Flüssigkeit, verflüssigtes Ammoniak und verflüssigtes Chlor.

Die Versuche mit verflüssigter schwefliger Säure und mit der Pictetschen Flüssigkeit, welche in Syphonflaschen mit regulierbarem Schraubenventil von der „Gesellschaft für flüssige Gase" (Raoul Pictet) als chemisch rein bezogen wurden, habe ich im physikalischen Institute der technischen Hochschule, diejenigen mit verflüssigtem Ammoniak und mit verflüssigtem Chlor im chemischen Laboratorium der Kunheimschen Fabrik in Niederschönweide bei Berlin ausgeführt.

Die Versuchsanordnung und die Beobachtungsart war dieselbe wie bei meinen früheren Versuchen. Die kondensierten Gase, welche unmittelbar vor dem Beginne der Versuche durch mehrere Filter filtriert worden waren, befanden sich in geeigneten, genügend weiten und tiefen Porzellanschalen, die ihrerseits wieder in Kältemischungen aus fester Kohlensäure und abgekühltem Alkohol, beziehungsweise bei den Versuchen mit verflüssigtem Ammoniak (um die Bildung von kohlensaurem Ammoniak zu verhindern) in einer Chlorcalciummischung standen, die durch ein Kohlensäuregemisch bis auf -70 Proz. abgekühlt werden konnte.

Es ist notwendig, die Schalen bis zum Rande mit den kondensierten Gasen zu füllen, weil sonst infolge der starken Abkühlung der in der Luft enthaltene Wasserdampf zu Schnee kondensiert, und die Flüssigkeitsoberfläche leicht durch Hereinfallen des Schnees gestört werden kann.

Vor und nach jeder Beobachtungsreihe der Wellenlängen wurde mit dem Mikrometermikroskop die Entfernung der Stimmgabelspitzen ausgemessen und diese anderseits mittelst des Horizontalkomparators auf das Genaueste bestimmt. Die Temperaturen wurden mittelst eines von der physikalisch-technischen Reichsanstalt untersuchten Alkoholthermometers von Fuchs vor und nach jeder Beobachtungsreihe bestimmt. Die Differenz der Temperaturen beim Beginne und Schluss einer Versuchsreihe schwankten der Regel um etwa 2^0 C.; nur bei den Versuchen mit Chlor erreichte sie einmal den Maximalwert 6^0 C.

1. Verflüssigte schweflige Säure.

Es ergiebt sich die spezifische Kohäsion a_{-25}^2 der verflüssigten schwefligen Säure bei -25^0 C. zu 44,3325; zur Bestimmung der Oberflächenspannung

$$\alpha = \tfrac{1}{2} a^2 \sigma$$

ist die Kenntnis der Dichte σ bei -25^0 C. erforderlich.

Nimmt man unter Zugrundelegung der älteren Versuche von J. J. Pierre und der neueren von L. Cailletet und Mathias für σ_{-25} den Mittelwert 1,5016 an, so ergiebt sich für die Kapillarkonstante der schwefligen Säure bei -25^0 C. der Wert

$$\alpha_{-25} = \tfrac{1}{2} a^2 \sigma_{-25} = 33{,}285 \text{ dynen/cm.}$$

2. Pictetsche Flüssigkeit.

a) Als chemisch rein bezogen von der Gesellschaft für flüssige Gase (Raoul Pictet). Es ergiebt sich die spezifische Kohäsion bei -33^0 C

$$a^2_{-33} = 46{,}6282.$$

Dichtbestimmungen der Pictetschen Flüssigkeiten habe ich selbst mit einer guten Mohrschen Waage ausgeführt und $\sigma_{-33} = 1{,}504$ gefunden.

Bei Annahme dieses Wertes berechnet sich die Kapillarkonstante der Pictetschen Flüssigkeit bei -33^0 C. zu

$$\alpha_{-33} = 35{,}065 \text{ dynen/cm.}$$

b) Eine zweite Bestimmungsreihe wurde ausgeführt mit vor etwa 15 Jahren von Herrn Pictet selbst dargestellter Pictetscher Flüssigkeit, welche mir Herr Pictet damals für andere

1) R. v. Eötvös, Wied. Ann. **27**, 448, 1886.

Untersuchungen freundlichst überlassen hatte, und welche seitdem in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt worden war. Für diese ergab sich die spezifische Kohäsion bei — 60° C.

$$a^2_{-60} = 48{,}964,$$

die Dichte bei — 60° C.

$$\sigma_{-60} = 1{,}564$$

und demgemäss die Kapillarkonstante bei — 60° C.

$$\alpha_{-60} = 38{,}209 \text{ dynen/cm.}$$

3. Verflüssigtes Ammoniak,

(welches höchstens 0,1 Proz. Verunreinigung enthält, aber nicht durch Wasser, sondern vielleicht durch Piridin).

Es ergab sich die spezifische Kohäsion bei — 29° C.

$$a^2_{-29} = 124{,}638.$$

Die Dichte des verflüssigten Ammoniaks beträgt bei — 29° C.

$$\sigma_{-29} = 0{,}6703.\ ^{1})$$

Demgemäss ergiebt sich die Kapillarkonstante des verflüssigten Ammoniaks bei — 29° C.,

$$\alpha_{-29} = 41{,}778 \text{ dynen/cm.}$$

4. Verflüssigtes Chlor.

Es ergab sich die spezifische Kohäsion bei — 72° C.

$$a^2_{-72} = 40{,}9732.$$

Die Dichte des verflüssigten Chlors bei — 72° C. beträgt[2])

$$\sigma_{-72} = 1{,}6452;$$

demnach ergiebt sich die Kapillarkonstante des verflüssigten Chlors bei — 72° C.

$$\alpha_{-72} = 33{,}6493 \text{ dynen/cm.}$$

Die Bestimmungen der Kapillarkonstanten haben eine erhöhte wissenschaftliche Bedeutung gewonnen, seitdem Herr R. v. Eötvös, wie bereits oben angedeutet wurde, angeregt durch die van der Waalsschen Untersuchungen eine rationelle Begründung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenspannung und Molekularvolumen gegeben und aus seinen Beobachtungen, wie aus denjenigen R. Schiffs, für eine grosse Reihe einfach zusammengesetzter Flüssigkeiten die Beziehung abgeleitet hat, dass der Differentialquotient der molekularen Oberflächenenergie nach der Temperatur, $\frac{\partial}{\partial t}(\alpha v^{\frac{2}{3}})$, innerhalb weiter Grenzen von der Temperatur unabhängig ist und den konstanten Wert 2,27 hat, und dass die molekulare Oberflächenenergie selbst

$$\alpha v^{\frac{2}{3}} = 2{,}27\,(\Theta - t)$$

ist, wo Θ die kritische und t die Beobachtungstemperatur bedeutet. Diese Gleichung, welche eine vollkommene Analogie für die Zustandsgleichung idealer Gase bildet, gewährt die Möglichkeit, die Molekulargrösse unvermischter Flüssigkeiten zu bestimmen, wenn deren Oberflächenspannung bekannt ist. Es ergiebt sich nämlich aus ihr für das Molekulargewicht Me die Gleichung

$$M = \sigma \sqrt{\left(\frac{2{,}27\,(\Theta - t)}{\alpha}\right)^3}.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung wird durch meine Beobachtungen an verflüssigter schwefliger Säure und an verflüssigtem Ammoniak bestätigt. Denn setzt man in dieselbe als kritische Temperaturen für schweflige Säure, beziehentlich für Ammoniak die Werte 157° C. bez. 130,5° C., als Oberflächenspannungen bei den Beobachtungstemperaturen — 25° C., bez. — 29° C. die oben gefundenen Werte 33,285 bez. 41,778 und endlich für die Dichten bei diesen Temperaturen die Werte 1,5016, bez. 0,6703 ein, so erhält man als Werte für das Molekulargewicht der verflüssigten schwefligen Säure

$$M_{SO_2} = 1{,}5016 \sqrt{\left(\frac{2{,}27\,[157 + 25]}{33{,}285}\right)^3} = 65{,}66$$

und des verflüssigten Ammoniaks

$$M_{H_3N} = 0{,}6703 \sqrt{\left(\frac{2{,}27\,[130{,}5 + 29]}{41{,}778}\right)^3} = 17{,}10$$

in guter Übereinstimmung mit ihren Werten für den gasförmigen Zustand, nämlich 64,06 bezw. 17,07.

Dagegen wird die Gleichung durch die Beobachtungen am verflüssigten Chlor nicht erfüllt. Denn setzt man in dieselben für die kritische Temperatur den Wert 145° C., für die Oberflächenspannung den bei — 72° C. gefundenen Wert 33,6493 und für die Dichte den Wert 1,6452 ein, so erhält man als Molekulargewicht für das verflüssigte Chlor den Wert

$$M_{Cl} = 1{,}6452 \sqrt{\left(\frac{2.27\,[145 + 72]}{33.6493}\right)^3} = 92{,}14,$$

während er für das gasförmige 70,9 ist. Das verflüssigte Chlor scheint sich also nicht wie eine normale, sondern wie eine assoziierende Flüssigkeit zu verhalten, die in flüssigem Zustande ein höheres Molekulargewicht hat, wie in gasförmigem.

Ich habe am verflüssigten Chlor auch bei höheren Temperaturen, nämlich in der Nähe von — 60° und sogar von — 50° C. Kapillaritätsbestimmungen ausgeführt, aus denen hervorzugehen scheint, dass sein Molekulargewicht

1) A. Lange: Sonderabdruck aus der Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie. V. Jahrg. **1898**, 20.

2) Knietsch, Liebigs Ann. **259**, 100, 1890.

mit steigender Temperatur abnimmt und sich dem des gasförmigen immer mehr nähert. Indessen waren die Beobachtungen infolge der starken Chlorgasentwickelung für Augen und Athmungsorgane und auch für die Stimmgabel zu angreifend — (vom verflüssigten Chlor wurden die Stimmgabelspitzen garnicht angegriffen) —, als dass ich sie genügend lange hintereinander hätte fortsetzen können, um sichere Beobachtungswerte zu erlangen. Die Versuche werden bei Anwendung geeigneter Schutzvorrichtungen innerhalb weiterer Temperaturgrenzen fortgeführt und auf andere kondensierbare Gase ausgedehnt werden. —

(Keine Diskussion.)

Im Anschluss an diesen Vortrag teilt Herr Grunmach mit, dass er in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Karl Luyken die Kapillarwellenmethode angewandt hat zur Bestimmung der Kapillarkonstanten von Quecksilber gegen reines Wasser und gegen Schwefelsäure verschiedener (von 52,5 Prozent fortschreitender) Konzentration. Bei diesen Versuchen, über welche später eingehender berichtet werden soll, wurde ein Doppeltrichterapparat angewandt, welcher es ermöglichte, in jedem beliebigen Zeitmomente eine frische Quecksilberoberfläche herzustellen.

(Selbstreferat des Vortragenden.)

(Eingegangen 19. September 1900.)

REFERATE.

Elektrotechnik.

Besorgt von Prof. Dr. **Th. Des Coudres.**

Die Funkentelegraphenstation Borkum.

Am 15. Mai d. J. ist auf dem Leuchtfeuerschiffe Borkum-Riff eine Seetelegraphenanstalt eröffnet und in den Dienst der Allgemeinheit gestellt worden. Nach den in der No. 14 des Archiv für Post und Telegraphie vom Juli 1900 gemachten Angaben beschränkt sich der Betrieb zunächst noch auf die Zeit von morgens 6 bis abends 8 Uhr, soll aber in immerwährenden Betrieb übergehen, sobald erst das Personal hinreichende Übung in der Bedienung des Apparates erlangt haben wird.

Da dies die erste öffentliche Funkentelegraphenstation in Deutschland ist, werden einige Angaben über die Einrichtung derselben von Interesse sein.

Die Anlage auf dem Leuchtfeuerschiffe korrespondiert mit der 35 km entfernten Seetelegraphenstation auf dem Borkumer Leuchtturm, von wo Telegraphenleitung nach Emden besteht, sodass vorbeifahrende Schiffe, sofern dieselben mit der nötigen Einrichtung versehen sind, Telegramme aufgeben resp. empfangen können.

Beide Stationen sind mit der gleichen Einrichtung ausgestattet, die im wesentlichen aus je einem Sender und einem Empfänger besteht. Die Schaltung dieser Apparate ist aus der folgenden Skizze ersichtlich.

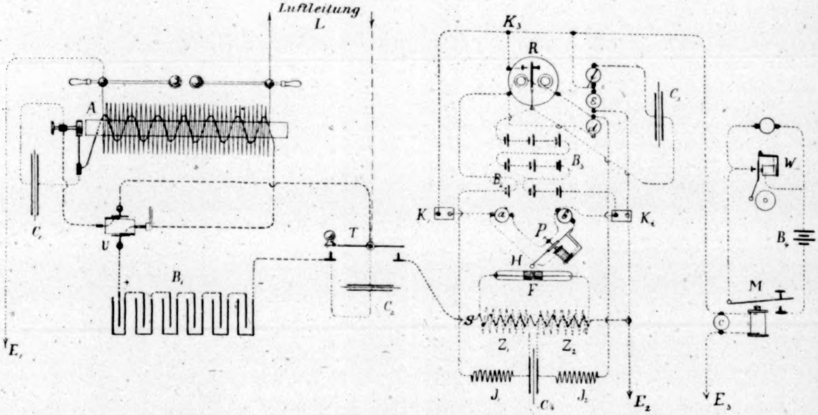
Die Batterie B_1 besteht aus 8 Akkumulatoren, welche durch etwa 100 Trockenelemente dauernd unter Ladung gehalten werden. Der Strom geht nach dem Niederdrücken der Taste T durch den Umschalter U nach dem Unterbrecher A und die primäre Spule des Funkeninduktors und durch den Umschalter zur Batterie zurück; der Induktor ist mit dem üblichen Kondensator C_1 versehen. Die Enden der sekundären Spule stehen mit zwei Messingkugeln von 2,5 cm Durchmesser in Verbindung; diese bilden den Radiator. Die in demselben erzeugten elektrischen Schwingungen pflanzen sich einerseits über E_1 zur Erde, anderseits durch L nach einer, an einem 40 m hohen Mast befestigten isolierten Leitung, dem Sendedraht fort.

Bei der Empfangsstation liegt der Taster T am Ruhekontakt und somit fliessen die ankommenden elektrischen Wellen durch die Spule S über E_2 zur Erde.

Beim Passieren der Spule S induzieren die elektrischen Wellen in den beiden Spulen Z_1, Z_2 Ströme, welche zum Teil durch den Kohärer F fliessen, zum Teil den kleinen Kondensator C_4 laden; um zu verhindern, dass sie in den Relaisstromkreis eintreten, sind zwei Spulen J_1 und J_2 mit hoher Selbstinduktion angebracht. Bei Bestrahlung fliesst der Strom des Trockenelementes B_2 durch die Spulen J_1, Z_1, den Kohärer F, die Spulen Z_2 und J_2 durch die Ankerwicklungen des polarisierten Relais R und von dort zum anderen Pol des Elementes B_2 zurück. Das Relais R schliesst beim Ansprechen die aus 8 Trockenelementen bestehende Batterie B_3, deren Strom über die Relaiszunge und den Arbeitskontakt des Relais zur Klemme K gelangt. Hier teilt sich der Strom; der eine Teil fliesst nach der Klemme K_1, durch den Klopfer P zur Klemme K_2 und zur Batterie zurück; der andere Teil des Stromes geht von K_3 nach dem Morseapparat M und über E_3 zur Erde, während der andere Batteriepol über Klemme K_2 an Erde liegt.

Es wird somit die durch die Spule S abfliessende elektrische Welle durch den Morseapparat angeschrieben und zugleich die Stromleitung im Kohärer F durch den anschlagenden Hammer H des Klopfer P unterbrochen.

Die in dem Schaltungsschema angegebenen Nebenschlusswiderstände a, b, c von je 1000



Ohm, $d = 2000$, $e = 4000$, $f = 500$ Ohm, sowie die Kondensatoren C_2 und C_3 haben den Zweck die Funkenbildung an den Kontakten des Klopfers und Relais zu vermindern und die Induktionswirkung auf den äusserst empfindlichen Kohärer abzuschwächen.

Um die von dem eigenen Sender ausgehenden Wellen vom Empfangsapparate abzuhalten, ist letzterer mit Ausnahme des Morseapparates in einem Kasten von Eisenblech untergebracht.

Mit dem Morseapparate ist ein Wecker W nebst Batterie B_4 in Verbindung, der zum Anruf dient.

Die im allgemeinen recht zweckmässige Einrichtung hat seit ihrer Übergabe in den öffentlichen Dienst selbst bei unruhiger See und Regenwetter gut funktioniert. In den ersten 14 Tagen wurden vom Feuerschiffe aus 57 Telegramme abgeschickt.

Es bedarf keines besonderen Scharfblickes zu der Voraussage, dass die Funkentelegraphie bald häufiger zur praktischen Anwendung gelangen wird. Vielleicht findet sich dann auch mit der Notwendigkeit ein Ausweg dafür, dass sich die verschiedenen Linien nicht gegenseitig stören, der grösste Übelstand, der dem System zur Zeit noch anhaftet. E. Ruhmer.

(Eingegangen 22. August 1900.)

BESPRECHUNGEN.

Bütschlis Wabentheorie.

(Schluss.)

Der Strukturcharakter ist zunächst in der Gel und dem Tabaschir wesentlich der gleiche und durchaus wabenartig, wie an feinsten Splittern nicht allzuschwer festzustellen ist. Meist ist das Wabenwerk gleichförmig ausgebildet, zuweilen tritt jedoch eine reihig faserige Anordnung der Waben hervor, manchmal auch eine kreuzstreifige Anordnung, wie sie Bütschli schon früher (1898 loc. cit. S. 176 ff, S. 197 ff) als Ergebnis von Zugwirkungen in wabig strukturierten Gallerten vielfach nachgewiesen hat. Die Grössenverhältnisse der Waben sind bei beiden Substanzen ziemlich verschieden; bei dem Tabaschir ergeben sie sich aus den Photographien (Original Taf. V Fig. 2, 4 u. 7 u. Taf. VI Fig. 6).

übereinstimmend zu 1, 4—1, 5 μ; dagegen berechnet sich der Wabendurchmesser der Gel zu nur 0,91—1,0 μ; die letztere ist also feiner strukturiert als der Tabaschir.

Beide Substanzen lassen sich mit alkoholischen Lösungen von Säurefuchsin, Orcein und Dahlia intensiv färben. Die Struktur wird dann noch um etwas deutlicher, namentlich dann, wenn man feinste Stückchen durch weiteren Druck in ihre Elemente zersplittert. Man findet dann häufig Splitter, an deren Seitenwand viele, parallel gereihte Fortsätze ähnlich den Zinken eines Kammes hervorstehen; die Zinken sind die Wandfragmente durchgerissener Waben, auch sonst scheint die Sprungrichtung (z. B. wenn ausgetrocknete Gel in Wasser geworfen wird, und sie dabei in kleinere Stücke zerspringt) durch die Wabenreihung beeinflusst zu werden.

Die Wabenstruktur ist während eines gewissen Momentes der Austrocknung der beiden Substanzen (Verdunstung des in ihnen eingeschlossenen Wassers) besonders deutlich, sie wird bei weiterem Verdunsten rasch immer blässer und verschwindet schliesslich oftmals ganz. „Die Wände, welche die Hohlräumchen trennen, sind so dünn, dass sie (im ausgetrockneten Zustand. Ref.) mikroskopisch nicht wahrgenommen werden können, obgleich sie ein erheblicheres Brechungsvermögen besitzen.“ Beim Austrocknen dringt nun in jedes Hohlräumchen Luft ein, während der Rest des noch vorhandenen Wassers zunächst noch die Wabenwände bedeckt und dadurch gleichsam verdickt und sichtbar macht, denn das Wasser ist der Luft gegenüber eine immerhin stark brechende Substanz. Die Wabenwände sind also so lange zu sehen, bis die sie bedeckenden Wasserschichten so dünn geworden sind, dass die Gesamtdicke von Kieselwand und Wasserschichten nicht mehr zur Sichtbarkeit ausreicht. Leider verschwand dieses vorübergehende klare, durch die Beihilfe des Wassers verdeutlichte Strukturbild zu rasch, um photographiert werden zu können. Bütschli half sich jedoch dadurch, dass er getrocknete strukturlos, d. h. homogen erscheinende Stücke nachträglich mit einer Flüssigkeit imprägnierte, die nur z. T. verdampfte und ihren Rückstand dann als Wandverdickung (wie vorher das Wasser) in den Waben zurückliess. Auf diese Weise lieferten Lösungen von Öl in Chloroform[1]) (Chloroform verdunstet, Öl legt sich den Wabenwänden an) vorzügliche Resultate.

„Beim Verdunsten der imbibierten, natürlich ganz glasig durchsichtigen Stückchen sieht man plötzlich an einer oder mehreren Stellen Undurchsichtigkeit eintreten und von hier aus unter Bildung fein dendritrischer Figuren, diese undurchsichtigen Stellen durch die Stücke hindurchwachsen, bis letztere schliesslich in ganzer Ausdehnung undurchsichtig und weiss geworden sind. Dabei fällt sehr auf, dass die ersten undurchsichtig werdenden Stellen keineswegs an der Oberfläche auftreten, sondern im Innern der Stücke.“ Dieselbe Erscheinung des Undurchsichtigwerdens ist schon früher von anderen Autoren bei blosser Befeuchtung der Gel an der Oberfläche beobachtet und von van Bemmelen als „Umschlag“ bezeichnet worden.

Bei fortgesetztem Eintrocknen tritt, nach Eintritt des Umschlages keine Volumenkontraktion des trocknenden Stückes mehr ein, und ebenso findet bei der Wiederwässerung, bei welcher Luft austritt, keine Volumenzunahme statt.

Wenn nun bei den Ölgemischen der Umschlag zuerst im Innern auftritt, so hält Bütschli hierfür folgende Erklärung für wahrscheinlich: „Naturgemäss muss die Austrocknung eines feinwabig strukturierten Körpers auf der Oberfläche beginnen, resp. hier die eigentliche Verdampfung stattfinden. Denken wir uns jedoch den Fall, dass in den oberflächlichen Waben oder Hohlräumchen ein kleines Gas- oder Luftbläschen aufgetreten sei, so muss dies infolge seiner, wegen der Kleinheit des Bläschens sehr grossen Oberflächenspannung (Kapillardruck) ein sehr starkes Verkleinerungsstreben besitzen, d. h. es muss die Flüssigkeit aus den inneren Regionen der Wabenmasse herangesaugt werden. Unter diesen Umständen ist daher ersichtlich, dass es an der Oberfläche überhaupt nicht zur Bildung von Gasbläschen in den Hohlräumchen kommt, sondern die Flüssigkeit in dem Masse, als sie verdunstet, an die Oberfläche gesaugt wird. Dass dies zur Entstehung gaserfüllter Räumchen im Centrum und Innern führt, obgleich ja mit deren Auftreten eine Gegenwirkung gegen die Saugkraft der Oberfläche gegeben wird, hängt damit zusammen, dass die Wirkung der Oberfläche wegen ihrer bedeutenden Ausdehnung die des Innern überwiegt.“ Die Gaserfüllungen im Innern bestehen jedenfalls aus Chloroformdampf, an dessen Stelle erst nach völliger Austrocknung Luft tritt.

Sehr interessant, aber für unser Referat zu weitführend, sind die Berechnungen, die Bütschli über die ungefähre Dicke der Wabenwände anstellt (auf Grund des Gewichtes des bei der Imbibition aufgenommenen Wassers, dem des Kieselsäuregerüstes von bekanntem spezifischem Gewichte und dem bereits genannten messbaren, mittleren Durchmesser der Wabeninhaltsräume, unter der Voraussetzung, dass das Imbibitionswasser in den Hohlräumen nicht wesentlich verdichtet wird). Es ergiebt sich, dass die Wanddicke der Hohlräumchen beim

1) Für verschiedene dichte Gels müssen verschiedene Chloroform-Ölgemische verwandt werden, worüber das Original zu vergleichen ist.

Tabaschir nicht über 0,2 μ betragen kann. Da es aber (cf. Original) wahrscheinlich ist, dass die Hohlräumchen bei der Imbibition nicht sämtlich mit Wasser gefüllt werden, und ihre Gesamtvolumen deshalb zu niedrig in die Rechnung eingeführt wurde, so ist weiterhin wahrscheinlich, dass der berechnete Wert zu hoch ist und die Wände dieser Gel also unter 0,2 μ bleiben.[1])

Auch in Bezug auf die durch die Mikrostruktur bedingten optischen Erscheinungen muss auf das Original verwiesen werden.

Hydrophan verhält sich in allen wesentlichen Punkten dem Tabaschir sehr ähnlich, so dass er sogar gelegentlich z. B. von Haidinger mit ihm identifiziert worden ist. Die Wasseraufnahme des Hydrophans ist jedoch viel geringer (16 Prozent des Gewichtes) als die des Tabaschirs (über 100 Prozent); offenbar füllen sich bei weitem nicht alle Hohlräumchen mit Wasser — und ausserdem herrscht eine Neigung der deutlich sichtbaren Waben zur sphärolithischen Gruppierung, welche dem Tabaschir und der Gel abgeht, dagegen noch stärker hervortritt bei dem:

Halbopal, der nur ganz wenig Flüssigkeit ohne merklichen Luftaustritt in seinen Hohlkämmerchen zu imbibieren vermag. Hier besitzen die kugeligen Wabenaggregate einen Durchmesser von 4—6 μ, und in jedem Einzelkügelchen lässt sich eine konzentrische bis strahlenförmige Zusammenordnung der Wabenwände erkennen; auch die Zwischensubstanz, welche die Einzelkügelchen zusammenhält, ist feinwabig gebaut.

Als besonders regelmässig und deutlich sphärolithisch gebaut erwies sich ein Edelopal von Vörösagas (Edelopale anderer Fundorte nicht in demselben Grade). Schon bei relativ schwacher (450-facher) Vergrösserung erkennt man drei Streifensysteme von aneinander gereihten dunkeln Kügelchen (Durchmesser 1,7 μ), die sich gegenseitig unter 60° schneiden. Photographieen, die bei 3400-facher Vergrösserung (!) aufgenommen sind, zeigen, dass die Einzelkügelchen aus 3—4 Wabenschichten von je 0,48 μ Durchmesser bestehen. Die Struktur wird man sich folgendermassen entstanden zu denken haben: in einer wabigen Substanz sind unter irgend welchen Bedingungen in regelmässigen Entfernungen Centren entstanden, um die eine reguläre sphärolithisch-wabige Anordnung der Masse stattgefunden hat. „Die Grenzgebiete dieser sphärolithischen Kügelchen bilden die Zwischenmasse und zeichnen sich durch etwas weitere Hohlräumchen aus. . . . Die Regelmässigkeit ihrer Anordnung ist jedenfalls eine direkte Folge der gleichmässigen Grösse und dichten Zusammenordnung. Wenn wir uns gleichgrosse Kügelchen dichtest zusammengelagert denken, so werden sie sich in Ebenen ordnen, die sich in 4 Richtungen, parallel den 4 Flächen eines regulären Tetraëders, also unter Winkel von $70^\circ\ 31'\ 43{,}6''$ schneiden. Sieht man senkrecht auf die Richtung einer dieser Flächen, so werden die Kügelchen regelmässig alternierend angeordnet sein, d. h. in 3 Richtungen, welche sich unter 60° schneiden."

Die Farben des Opal beruhen nach Bütschli nicht auf Interferenzerscheinungen, sondern es handelt sich um Reflektions- und Oberflächenfarben, bei denen die geschilderte Mikrostruktur mit totaler Reflektion beteiligt sein dürfte. Sehr beachtenswert scheint die Thatsache, dass sich eine Annäherung an die Struktur der Opale auch in der Kieselsäuregel erzeugen lässt, wenn man sie glüht. Nach dem Glühen wird die Imbibitionsfähigkeit (für Flüssigkeiten) der Kieselsäuregel ebenso gering wie bei den Opalen. Die Mikrostruktur wird gröber und deutlicher, und dadurch den Grössenverhältnissen bei den Opalen ähnlicher, und schliesslich entwickeln sich sphärolithische Strukturen, die denen des Opals ganz gleichen. Es ist leicht möglich, dass die geschilderten Veränderungen der Gel beim Glühen wirklich in näherer Beziehung zu den natürlichen Opalen stehen, wenn auch die Bildung der letzeren nicht auf demselben Wege, d. h. durch Glühen ursprünglicher Gel erfolgt ist. (Näheres im Original).

Der Verwandlungsprozess durch Glühen lässt sich schwer vorstellen ohne die Annahme, dass dabei eine vorübergehende Erweichung der Kieselsäuresubstanz eintreten muss, denn die dabei auftretende Vergröberung der Struktur, sowie die zur Erzeugung der sphärokrystallinischen Kügelchen notwendigen Wabenverlagerungen können kaum anders zustande kommen, als dadurch, dass sich ursprünglich getrennte

1) Schon der Wert 0,2 μ stimmt nahezu mit der von Abbe als Grenze der möglichen mikroskopischen Wahrnehmbarkeit theoretisch abgeleiteten Grösse einer halben Wellenlänge des Lichtes überein (Wellenlänge des kurzwelligen Violetts = 0,39 μ) und diese Wahrnehmbarkeit soll nur noch für „äusserst schiefe Beleuchtung" gelten. Bütschli hat bei seinen Untersuchungen nie schiefe Beleuchtung, sondern sehr starke Verengerung der Blende, also möglichst paralleles Licht zur Verwendung gebracht, wobei nach Abbe die Unterscheidbarkeit nicht unter den Betrag der ganzen Wellenlänge herabgehen soll. „Wenn dabei die Berechnung wirklich ein annäherndes Mass für die Dicke der Wände des untersuchten Tabaschirs giebt, so müsste die mögliche Unterscheidbarkeit mikroskopischer Objekte bei centraler Beleuchtung doch erheblich unter die von Abbe gesteckte Grenze herabgehen." Bütschli ist der Meinung, dass auch durch Abbes Darlegungen (Archiv f. mikroskop. Anatomie Bd. 9, 1873, S. 413—468) die Bedingungen für die mikroskopische Wahrnehmung feinster Objekte und ihrer Kombinationen, d. h. feinster Strukturen noch nicht genügend aufgeklärt sind. (Vergl. hierzu Bütschlis Werk von 1898, wo man auch die optischen Eigentümlichkeiten und Täuschungen eingehend behandelt findet, welche bei der Beobachtung so feiner Strukturen mit Hülfe der stärksten Vergrösserungen eintreten.)

Hohlräumchen miteinander vereinigen, und die Wände der so vergröberten Räumchen sich gleichzeitig erheblich verdicken und eine strahlige Umgruppierung derselben um gewisse Mittelpunkte eintritt. Für eine vorübergehende Erweichung während des Glühens spricht auch die Herabminderung der Imbibitionsfähigkeit bei fortgesetztem Glühen. Da hierbei die Hohlräumchen nicht verschwinden, muss der Grund darin liegen, dass die Wände der Waben undurchlässiger werden. Da sie sich erwiesenermassen sehr erheblich verdicken, so wäre damit ein in diesem Sinne wirksames Moment gegeben. Dazu könnte noch kommen, dass etwa in den Wänden vorhandene der Sichtbarkeit entrückte Poren sich schliessen oder verengen. Auch an eine andere Wahrscheinlichkeit wäre zu denken.

„Da wir wissen, dass auch durch flüssige feinste Lamellen, z. B. solche von Öl oder Harzen, andere Flüssigkeiten, z. B. Wasser, die darin nur sehr wenig löslich sind, rasch hindurchtreten können, so scheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, eine analoge Betrachtungsweise auch auf sehr feine feste Lamellen auszudehnen, d. h. den Durchtritt von Flüssigkeiten durch dieselben unter dem Gesichtpunkt der Lösung der Flüssigkeit in der Substanz der Lamellen zu betrachten. In diesem Falle würde natürlich das Undurchlässigwerden der Wände bei längerem Glühen in der Abnahme der Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit in der festen Substanz zu suchen sein."

Trotzdem in diesem Referat aus den beiden Abhandlungen Bütschlis nur das auf die Strukturen Bezügliche herangezogen wurde und Vieles übergangen werden musste, was allgemeineres physikalisches Interesse hätte beanspruchen dürfen, ist es dem reichen Inhalt der Abhandlungen entsprechend für ein Referat reichlich lang ausgefallen. Ich glaubte aber diese Länge nicht scheuen zu dürfen, denn es handelt sich hier um die letzte, dem menschlichen Auge zugängige Struktur, die bei ihrer weiten Verbreitung — vielleicht Allgemeinheit — ein zwingendes Anrecht besitzt, bei den Ableitungen der theoretischen Physik berücksichtigt zu werden. Gerade in letzter Zeit sind von W. B. Hardy mehrere sich auf dem Gebiete der Kolloide bewegenden Untersuchungen erschienen, ohne dass Bütschlis Arbeiten dabei Erwähnung gefunden haben. Offenbar sind die Werke des Zoologen dem Physiker unbekannt geblieben; das ist aber sehr zu bedauern, denn es handelt sich hier um die mühsam mit peinlichster Exaktheit ausgeführte Arbeit eines anerkannt hervorragenden Mikroskopikers, dessen mikroskopische Schulung kaum von einem Physiker sobald erreicht werden dürfte. Dass die Bütschlische Lehre vom Wabenbau der Materie für das physikalische Verhalten der Kolloide schon jetzt eingehendere Aufklärungen verspricht, darauf hat vor einiger Zeit schon Ostwald[1]) in einem Referat über Bütschlis Werk von 1898 besonders aufmerksam gemacht.

1) Ztschr. f. phys. Chemie **28**, 574, 1899.

Göttingen, 1. August 1900.

L. Rhumbler.

(Eingegangen 3. August 1900.)

Personalien.

Der ausserordentliche Professor der analytischen Chemie an der technischen Hochschule in Wien Dr. Georg Vortmann ist zum ordentlichen Professor dieses Faches an der genannten Hochschule ernannt worden.

Der Assistent H. Kriemler erhielt einen Lehrauftrag für technische Mechanik an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

An die Technische Hochschule zu Dresden wurde der bisherige Direktor und Oberingenieur der Firma Siemens & Halske, Hans Goerges, als Professor für allgemeine Elektrotechnik und Direktor des elektrotechnischen Instituts berufen. Herr Goerges hat die Berufung angenommen.

Berichtigungen.

Im Vorlesungsverzeichnis des Heftes 50 ist unter Prag zu verbessern: J. v. Geitler, Physikalisches Praktikum, 6.

Briefkasten.

Prag, 15. September 1900.

In No. 50 der Physikalischen Zeitschrift vom 15. September 1900 befindet sich Seite 573 die Übersetzung einer Arbeit von W. J. Humphreys. Die in derselben beschriebenen Versuche sind schon von H. Hertz angegeben. Ich habe darauf in No. 1158 (vom 27. Juli 1900) der engl. Zeitschrift „The Electrician" Seite 525 unter „Correspondence" ausführlich hingewiesen, und glaube, dass auch Sie nach Einsichtnahme in die betreffende Notiz in Ihrer Zeitschrift eine Richtigstellung bringen werden. Dr. J. v. Geitler.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Frankfurt a. M. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.